

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-300994

出 願 人

Applicant(s):

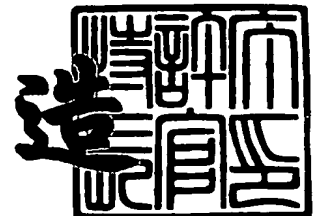
株式会社東芝



2001年 4月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3036797

【書類名】 特許願

【整理番号】 13B0050951

【提出日】 平成12年 9月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 6/12

【発明の名称】 アルミニウムを負極に用いた電池

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

    【氏名】 石井 張愛

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

    【氏名】 高見 則雄

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

    【氏名】 加曾利 光男

【特許出願人】

    【識別番号】 000003078

    【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

    【識別番号】 100081732

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大胡 典夫

【選任した代理人】

    【識別番号】 100075683

    【弁理士】

【氏名又は名称】 竹花 喜久男

【選任した代理人】

【識別番号】 100084515

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇治 弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009427

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0001435

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルミニウムを負極に用いた電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極および、アルミニウム又はアルミニウム合金を含む負極との間に電解質を配置したアルミニウムを負極に用いた電池において、

前記電解質は、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 及び硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類のイオンと、有機酸、有機酸の塩、有機酸の無水物、有機酸のエステル、有機酸のイオン及びこれらの誘導体から選ばれる少なくとも 1 種の添加剤とを含有することを特徴とするアルミニウムを負極に用いた電池。

【請求項 2】

正極および、アルミニウム又はアルミニウム合金を含む負極との間に電解質を配置したアルミニウムを負極に用いた電池において、

前記電解質中に、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 及び硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類のイオンを含み、

前記負極表面に、有機酸、有機酸の塩、有機酸の無水物、有機酸のエステル、有機酸のイオン及びこれらの誘導体から選ばれる少なくとも 1 種が存在することを特徴とするアルミニウムを負極に用いた電池。

【請求項 3】

前記添加剤は、カルボン酸基 ( $\text{COOH}$ )、スルホン酸基 ( $\text{SO}_3\text{H}$ )、水酸基 ( $\text{OH}$ ) およびニトロ基 ( $\text{NO}_2$ ) の群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基およびその誘導体を有することを特徴とする請求項 1 記載のアルミニウムを負極に用いた電池。

【請求項 4】

前記負極表面に、カルボン酸基 ( $\text{COOH}$ )、スルホン酸基 ( $\text{SO}_3\text{H}$ )、水酸基 ( $\text{OH}$ ) およびニトロ基 ( $\text{NO}_2$ ) の群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基およびその誘導体が存在することを特徴とする請求項 2 記載のアルミニウムを負極に用いた電池。

【請求項 5】

前記添加剤は、高分子化合物およびその誘導体であることを特徴とする請求項 1 記載のアルミニウムを負極に用いた電池。

【請求項 6】

前記負極表面に、高分子化合物およびその誘導体が存在することを特徴とする請求項 2 記載のアルミニウムを負極に用いた電池。

【請求項 7】

前記電解質中に、ハロゲンイオンを含有することを特徴とする請求項 1 あるいは請求項 2 記載のアルミニウムを負極に用いた電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルミニウムを負極に用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、携帯機器にはマンガン電池、及びアルカリ電池などが広く使用されている。これらのマンガン電池、及びアルカリ電池は亜鉛からなる負極と、二酸化マンガンからなる正極とを備え、起電力は 1.5 V であるが、携帯機器の発達に伴い、一次電池や二次電池において高電圧、高容量かつ軽量の電池が要望されている。

【0003】

一方、負極としてアルミニウムを使用する一次電池は、亜鉛を負極として用いる一次電池に比べ、高電圧、高容量、軽量化が期待できるため、古くから検討されている。例えば米国特許 2 8 3 8 5 9 1 号の明細書には二酸化マンガンを含む正極と、アルミニウムからなる負極と、塩化アルミニウムの弱酸性水溶液からなる電解液とを備えた電池が開示されている。

【0004】

しかしながら、負極に使用されるアルミニウムは電解液と反応してしまうために、反応生成物が気体として発生したり、自己放電の量が多くなってしまうとい

う問題がある。

【0005】

また、このアルミニウムを負極として用い、電解液として塩化アルミニウムの弱酸性水溶液を使用したものよりも、より高出力の電池が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、従来のアルミニウムを負極に用いた電池は、アルミニウムが電解液と反応し、その結果気体の発生や、自己放電を生じさせてしまうという問題があった。また、より高出力の電池が求められている。

【0007】

本発明は、このような問題に鑑みて為されたものであり、高出力で、気体の発生や、自己放電を抑制した負極にアルミニウムを使用した電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の負極にアルミニウムを用いる電池は、正極および、アルミニウム又はアルミニウム合金を含む負極との間に電解質を配置したアルミニウムを負極に用いた電池において、前記電解質は、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 及び硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) よりなる群から選ばれる少なくとも1種類のイオンと、有機酸の塩、有機酸の無水物、有機酸のエステル、有機酸のイオンおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種の添加剤とを含有することを特徴とする。

【0009】

また、本発明の負極にアルミニウムを用いた電池は、正極および、アルミニウム又はアルミニウム合金を含む負極との間に電解質を配置したアルミニウムを負極に用いた電池において、前記電解質中に、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 及び硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) よりなる群から選ばれる少なくとも1種類のイオンを含み、前記負極表面に、有機酸、有機酸の塩、有機酸の無水物、有機酸のエステル、有機酸のイオンおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種が存在することを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

前記添加剤あるいは前記表面に存在する物質には、カルボン酸基 ( $\text{COOH}$ )、スルホン酸基 ( $\text{SO}_3\text{H}$ )、水酸基 ( $\text{OH}$ ) およびニトロ基 ( $\text{NO}_2$ ) の群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基およびこれらの誘導体を有するものが使用できる。

【 0 0 1 1 】

前記添加物あるいは前記表面に存在する物質は、高分子化合物を使用することができる。

【 0 0 1 2 】

前記電解液中に、ハロゲンイオンをさらに添加することが好ましい。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

本発明のアルミニウムを負極に用いた電池の一例を図面を用いて説明する。

【 0 0 1 4 】

図 1 は本発明のコイン型のアルミニウムを負極に用いた電池の断面図である。

【 0 0 1 5 】

図 1 に示す電池は、電池容器と負極とを兼ねるアルミニウムあるいはアルミニウム合金からなる有底円筒形の負極容器 1 と、金属製、例えばモリブデン、タングステン、鉛あるいは窒化チタンなどからなる有底円筒形の正極端子を兼ねる封口板 5 とを絶縁ガスケット 6 を介し、電氣的に絶縁された状態で固定することで、密閉容器を形成している。

【 0 0 1 6 】

また、負極容器 1 の内底部上に絶縁性の多孔質体から構成されたセパレータ 2 が配置されており、セパレータ 2 上には正極活物質としての二酸化マンガンを含む正極合剤 3 およびタングステンなどの導電性材料からなる正極集電体 4 とを順次積層した正極が形成されている。なお、集電体 4 は封口板 5 と接触しており、正極合剤 3 および封口板 5 間に導電性を付与している。

【 0 0 1 7 】

さらに、密閉容器内には電解液が注入されており、セパレータ 2 の細孔中または正極合剤中、または負極合剤中又はこれらの内 2 箇所以上はこの電解液が保持

されることで、正極および負極容器 1 の間に電解液を挾持する構造になっている。

#### 【 0 0 1 8 】

電解液は硫酸イオンを含む水溶液や硝酸イオンを含む水溶液が使用される。すなわち、電解液中には硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) あるいは硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) が含有されている。

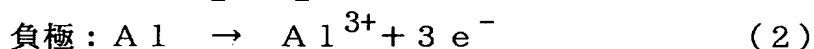
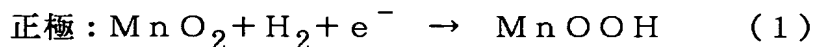
#### 【 0 0 1 9 】

さらに、この電解液中には、有機酸、その塩、エステル、無水物、あるいはイオン及びこれらの誘導体等の添加物が含有されている。

#### 【 0 0 2 0 】

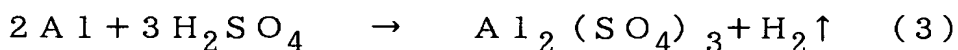
このような電池において、例えば式 (1)、(2) で示すような反応がそれぞれの電極において行われ、特に、硝酸イオンあるいは硫酸イオンなど反応性の高いイオンの使用により電池の高出力化を可能にする。

#### 【 0 0 2 1 】



一方、電池反応とは別に、例えば電解液として硫酸水溶液を使用した場合、下記式 (3) の腐食反応により、負極のアルミニウムが硫酸によって腐食 (自己放電) される傾向がある。前述したように硝酸イオンや硫酸イオンは反応性が高いため電池の高出力化が大きい反面、式 (3) に示す腐食性も高い。

#### 【 0 0 2 2 】



本発明のアルミニウムを負極に用いた電池においては、電解液中に前述の有機酸などの添加物を添加しすることで、式 (1)、(2) の反応を大きく損なうことなく、式 (3) に示す負極の腐食反応を低減させることを可能にする。

#### 【 0 0 2 3 】

以下に、各構成要件毎に、詳細に説明する。

#### 【 0 0 2 4 】

a) 正極



正極は、正極活物質、導電剤などに必要に応じバインダーを加えた正極合剤と、この正極合剤を表面に形成する集電体とから構成される。

## 【0025】

正極活物質としては、金属酸化物、金属硫化物、導電性ポリマーなどが挙げられる。

## 【0026】

前記金属酸化物としては、二酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) の他に、二酸化鉛 ( $\text{PbO}_2$ )、水酸化ニッケル ( $\text{NiOOH}$  または  $\text{Ni(OH)}_2$ )、酸化銀 ( $\text{Ag}_2\text{O}$ )、例えば  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}_x$  (但し  $x$  は、 $x > 1.5$ )、 $\text{M}_x\text{FeO}_4$  (但し  $M$  は、 $\text{Li}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Sr}$  および  $\text{Ba}$  から選ばれる少なくとも1種、 $x$  は  $x \geq 1$ ) などの酸化鉄等を挙げることができる。前記導電性ポリマーとしては、ポリアニリン、ポリピロール、例えばジスルフィド化合物、硫黄などの有機硫黄化合物等が挙げられる。中でも二酸化マンガンが好ましい。

## 【0027】

導電剤としては、例えば、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラックを挙げることができる。

## 【0028】

正極合剤中に導電剤を含有させることで、正極合剤と集電体との間の電子伝導性を向上させることができる。正極合剤中の導電剤の含有量は、1～20重量%の範囲にすることが好ましい。すなわち1重量%よりも少ないと正極合剤中の電子伝導性を十分に高めることができず、20重量%を超えると正極活物質の含有量が低下し、正極反応を十分なものとすることができなくなる恐れがある。

## 【0029】

正極合剤は、例えば、粉末状の正極活物質および導電剤を混合した後、ペレット状に加圧成形することにより作成することもできる。また、必要に応じ正極合剤中にバインダーを混合することで、集電体表面に正極活物質を固定しても良い。

## 【0030】

正極合剤中に含有させるバインダーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエ

チレンを挙げることができる。

【 0 0 3 1 】

正極合剤を支持する正極集電体は、正極合剤と、正極端子との間の電子伝導性を向上させるためのものである。

【 0 0 3 2 】

正極集電体に使用する材料として、例えば、タングステン (W)、モリブデン (Mo)、鉛 (Pb) 及び窒化チタン (TiN) から選ばれる 1 種類以上か、または炭素質物などの導電材料を含有するものを使用することが好ましい。

【 0 0 3 3 】

この正極集電体は、多孔質か、あるいは無孔質にすることができる。前記正極集電体において、タングステン (W)、モリブデン (Mo) 及び鉛 (Pb) は単体の状態で存在していてもいいが、タングステン、モリブデン及び鉛から選ばれる 2 種以上からなる合金として含まれても良い。また、窒化チタン (TiN) を含む正極集電体としては、窒化チタンからなる正極集電体か、ニッケル板等の金属板の表面が窒化チタンで被覆 (メッキ) されたものを挙げることができる。特にタングステン (W) 及びモリブデン (Mo) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の金属か、若しくは炭素質物が好ましい。

【 0 0 3 4 】

正極集電体としてタングステン (W)、モリブデン (Mo)、鉛 (Pb) 及び窒化チタン (TiN) から選ばれる 1 種類以上からなる導電材料含有量は、99 重量%以上にするのが好ましい。さらに好ましい範囲は、99.9 重量%以上である。

【 0 0 3 5 】

炭素質物を導電剤として使用する正極集電体は、例えば、炭素質物粉末及びバインダーを混合した後、加圧成型することにより作成される。

【 0 0 3 6 】

前記炭素質物粉末としては、例えば、黒鉛粉末、炭素繊維を挙げることができる。

【 0 0 3 7 】

前記正極集電体中の炭素質物含有量は、80重量%以上にすることが好ましい。さらに好ましくは90重量%以上である。

【0038】

この正極もあらかじめ後述する電解液と混合して用いても良い。

また、正極集電体は、多孔質体でも、無孔質体でも使用でき、必要に応じ適宜選択することができる。

(b) 負極

負極は、アルミニウムまたはアルミニウム合金を使用することができる。

【0039】

負極としてアルミニウムを使用する場合、アルミニウムの純度は99.5wt%以上、すなわち不純物が0.5wt%以下のアルミニウムを使用することが好ましい。不純物が0.5wt%を超えて含有されていると、電解液により腐食されやすくなるため、激しい自己放電、又はガス発生を生じる恐れがある。純度のさらに好ましい範囲は、99.9wt%以上である。

【0040】

負極に使用するアルミニウム合金の具体例としては、たとえばMn、Cr、Sn、Ca、Mg、Pb、Si、In及びZnから選ばれる少なくとも1種の金属とAlとからなる合金を挙げることができる。中でも、AlにMg及びCrを含有する合金とすることが望ましい。アルミニウム合金としては、例えば94.5wt%Al-2wt%Mg-3.5wt%Cr、95%Al-5wt%Mg、99.5%Al-0.3wt%Mn-0.2wt%Znなどを挙げることができる。

【0041】

この負極は後述する電解液とあらかじめ混合して用いても良い。また、この負極の表面に電解液の添加剤の項にて後述する有機酸、有機酸の塩、有機酸の無水物、有機酸のエステル、有機酸のイオン及びこれらの誘導体、カルボン酸基(COOH)、スルホン酸基(SO<sub>3</sub>H)、水酸基(OH)およびニトロ基(NO<sub>2</sub>)及びこれらの誘導体の群から選ばれる少なくとも1種の官能基を含む化合物若しくは高分子化合物で被覆を行っても良い。

## 【 0 0 4 2 】

また、アルミニウムあるいはアルミニウム合金表面に存在する添加物からなる物質については後述の（d-2）添加剤の欄で説明する。

## 【 0 0 4 3 】

## （c） セパレータ

セパレータは、正極および負極間に於いて電子の移動を妨げるものであり、絶縁材料で構成される。但し、セパレータ中に電解液を保持し、且つ電解液中をイオン化した電解質が移動可能な形状である必要があるため、通常多孔質体が使用される。

## 【 0 0 4 4 】

セパレータに使用される材料としては、例えばクラフト紙、合成繊維製シート、天然繊維製シート、不織布、ガラス繊維製シート、ポリオレフィン製の多孔質膜を挙げることができる。

## 【 0 0 4 5 】

また、セパレータの厚さは10～200  $\mu\text{m}$ の範囲内にすることが好ましい。10  $\mu\text{m}$ よりも薄いと正極および負極の間で短絡する恐れがあり、1000  $\mu\text{m}$ よりも厚いと、イオン化した電解質の移動距離が長くなりイオン伝導効率が低下する。

## 【 0 0 4 6 】

なお、正極及び負極とが接触しないように配置され、かつ正極及び負極との間に電解液を保持できる電池構造であれば必ずしもセパレータは必要とされるものではない。

## 【 0 0 4 7 】

また、電解液に増粘剤を添加して、これにゲル化処理を施し、いわゆる固体電解質として用いることもできる。その場合は増粘剤相がセパレータとして機能し、この増粘剤相中に電解液相が保持される形態になる。

## （d） 電解液

本発明で用いられる電解液は電解質と、電解質を溶解する溶媒と、電解液と負極との腐食反応を抑制するための添加剤を含有している。また、この時同時にセ

パレータを用いても良い。

(d-1) 電解質

電解質は、溶媒中に溶解した硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 及び硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) よりなる群から選ばれる少なくとも1種類のイオンを供給するものを使用する。このように電解液中に硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) あるいは硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) などの反応性の高いイオンを供給することで得られる電池の高出力化を可能にする。

【0048】

硫酸イオンを提供する電解質としては、例えば硫酸、硫酸アルミニウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸リチウムなどを挙げることができる。

【0049】

硝酸イオンを提供するものとしては、硝酸、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム、硝酸リチウムなどを挙げることができる。

【0050】

電解液中の電解質の量は、硝酸イオンあるいは硫酸イオン濃度が0.2～16 M/Lの範囲内となるようにすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。硝酸イオンあるいは硫酸イオンの濃度が0.2 M/L未満であると、イオン伝導度が小さく、さらに後述する負極の表面への添加物による皮膜形成が不十分になり、負極の腐食反応を十分に抑制できなくなる恐れがある。一方硝酸イオンあるいは硫酸イオンの濃度が16 M/Lを超えると、負極表面の皮膜成長が顕著となり負極の界面抵抗が大きくなり、高電圧を得られなくなる可能性がある。より好ましい範囲は0.5～10 M/Lである。

(d-2) 添加剤

添加剤は有機酸及びその塩、エステル、無水物、イオンよりなる群から選ばれる少なくとも1種類からなる。

【0051】

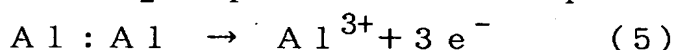
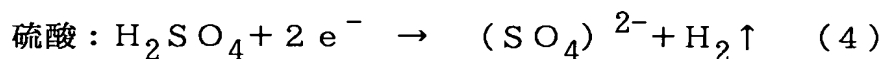
この添加剤は、添加剤の持つ官能基によってアルミニウムあるいはアルミニウム合金などからなる負極表面に存在し、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ などの電解質とアルミニウムなどの負極との間で、腐食反応を抑制するものと考えられる。これらの中には負極に吸着するものもある。また、付着して皮膜のようなものを作るものもある。ま

た、特定の層を形成するものもある。また、負極近傍に存在するものもある。それぞれの状態にてその性能を発揮する。

## 【0052】

式(3)で示した腐食反応を硫酸およびアルミニウムそれぞれについて示すと以下の式(4)、(5)に示す反応が生じる。

## 【0053】



すなわち、負極表面に存在する添加剤成分の被膜は、電子伝導率が低くいために、硫酸とアルミニウムとの間で電子の授受が速やかに行われず、その結果負極の腐食反応が抑制されているものと思われる。

## 【0054】

電解液中に含有される前記添加剤としては、具体的には、カルボン酸(COOH)、スルホン酸(SO<sub>3</sub>H)、水酸基(OH)、ニトロ基(NO<sub>2</sub>)よりなる群から選ばれる少なくとも1種類の官能基を含む酸(有機酸)及びその塩、無水物、エステル、イオンおよびこれらの誘導体が挙げられる。

より具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、フェノール、グリセリン、グリコール酸、エチレングリコール、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、サリチル酸、スルホサリチル酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、フタル酸、マロン酸、クエン酸、マレイン酸、乳酸、酪酸、ピルビン酸、安息香酸、スルホ安息香酸、ニトロメタン、スルホアニリン、ニトロベンゼンスルホニル、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、スルホン酸ビニル、ポリ(スチレンスルホン酸)、ポリ(酢酸ビニル)、酢酸メチル、無水酢酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、マロン酸ジエチル、安息香酸ナトリウム、スルホ安息香酸ナトリウム、スルホアニリンクロリド、クロル酢酸エチル、ジクロル酢酸メチル、ポリ(酢酸ビニルカリウム塩)、ポリ(スチレンスルホン酸リチウム)、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸リチウムなどが挙げられる。また高分子に対してはこれらのうち一種を含むような共重合体でも良い。

## 【0055】

電解液中における添加剤の濃度は、0.0001～40重量%の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。添加剤の濃度が0.0001重量%未満であると負極表面への添加剤の効果が十分に得られず、腐食反応を十分に抑制することができない恐れがある。一方、添加剤の濃度が40重量%を超えると電解質・電解液のイオン伝導度が低下し、高電圧が得られなくなる恐れがある。濃度のより好ましい範囲は0.001～30重量%である。

## 【0056】

また、添加剤の濃度をこのような範囲に調整することで、電極表面に存在する添加剤成分は、 $1.0 \times 10^{-20} \text{ g/cm}^2 \sim 1.0 \text{ g/cm}^2$ 程度とすることが望ましい。存在量が $1.0 \times 10^{-20} \text{ g/cm}^2$ よりも小さいと負極の腐食を十分に抑制することが困難になり、 $1.0 \text{ g/cm}^2$ よりも大きくすると、イオン伝導性が低下する恐れがある。

## 【0057】

なお、被膜を形成する添加物の量は、電気化学水晶振動子マイクロバランス法により測定できる。また赤外分光法や核磁気共鳴スペクトル、紫外・可視吸収スペクトルなど、各種分光学的な測定にて添加剤の存在が確認できるような量であれば本発明の効果は十分に発揮される。

## 【0058】

また、電解液中には前記添加剤や電解質のほかに、ハロゲンイオンを含有させることが好ましい。ハロゲンイオンを含有させることで、電解液のイオン伝導度を向上させることが可能になる。また、ハロゲンイオンを含有させることで電解液中の前記添加剤の溶解量が増える。その結果、負極表面に形成される前記添加剤の被膜を薄く形成することが可能になり、ひいては電池の電圧を向上させることが可能になる。

## 【0059】

電解液中のハロゲンイオンの濃度は、0.01～6M/Lの範囲内にすることが好ましい。0.01M/Lに満たないと、前述したハロゲンイオンを入れることによる効果を十分に得ることができず、一方、ハロゲンイオンの濃度が6M/Lを超えると、負極の腐蝕により自己放電の進行が大きくなる恐れがある。より

好ましい範囲は、0.05～4 M/Lである。

【0060】

また電解液において、電解質などを溶解する溶媒は、例えば水、メチルエチルカーボネート、などを使用すればよい。

【0061】

このようなアルミニウムを負極に用いた電池によれば、自己放電、ガス発生の抑制された一次電池を提供することができる。

【0062】

#### 【実施例】

以下本発明の実施例を詳細に説明する。

#### （実施例1）

まず、電解液として、1 M/Lの硫酸、および無水酢酸（ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ）を30重量%含有する水溶液を調整した。

【0063】

#### 腐蝕試験

アルミニウムロッド（99.99%、1.00 g、1 mm $\phi$ ）を丸めたものを得られた電解液に浸漬し、アルミニウムロッド表面に形成された添加剤の存在量を電気化学水晶振動子マイクロバランス法によって測定し、引続き三日間電解液中に浸漬した。その間に発生したガスを捕集し、ガス発生量を測定することでアルミニウムの腐食性を調べた。

【0064】

その結果を表1に示す。

【0065】

#### 電池試験

図1に示すようなコイン型のアルミニウムを負極に用いた電池を以下のようにして作製した。

【0066】

まず、正極活物質として二酸化マンガン（ $\text{MnO}_2$ ）を用い、これに導電剤としてアセチレンブラックを7.5重量%、ポリテトラフルオロエチレンを5.0



重量%混合し加圧成型を行い正極合剤を作製した。

## 【 0 0 6 7 】

有底円筒形状で、厚さが 0. 3 mm で、かつ純度が 9 9. 9 9 % のアルミニウム製負極容器に、セパレータとして厚さが 3 0  $\mu$  m のガラス繊維製シートを収納し、このセパレータ上に正極合剤を配置し、さらに正極合剤上に正極集電体を配置した。次いで、容器内に腐食試験で用いたものと同じ電解液を注入後、この容器に有底円筒形の金属製封口板を絶縁ガスケットを介してかしめ固定することにより、直径が 2 0 mm で、厚さが 1. 6 mm のコイン型の電池を組み立てた。

## 【 0 0 6 8 】

得られた電池の起電力と、1 mA で電圧が 0. 6 5 V に低下するまで放電した時の電池容量を測定した。

## 【 0 0 6 9 】

(実施例 2 ~ 4 5、比較例 1 ~ 3)

電解液の材料を表 1 に示すものを使用して、実施例 1 と同様にして腐食試験を行った。

## 【 0 0 7 0 】

また、正極材料、負極材料、電解液をそれぞれ表 1 に示すものを使用したことを除き、実施例 1 と同様にして電池を組み立て、得られた電池の起電力および電池容量を測定した。

## 【 0 0 7 1 】

表 1 ~ 3 に、その結果を併記する。なお、腐食試験では実施例 1 におけるガス発生量を 1 0 0 とし、実施例 1 に対する比率を表記した。

【表 1】

	負極 (wt%)	電解液			電解液			存在量 (g/cm <sup>2</sup> )	腐食試験	電圧試験	
		電解質	(M/L) 溶媒	添加剤	(wt%)	その他	(wt%)			起電力 (V)	容量 (mAh)
実施例1	Al 99.99%	硫酸	1 水	CH <sub>3</sub> COOH	30	—	—	1.00E+00	100	1.87	190
実施例2	Al 94.5 Mg 2 Cr 3.5	硝酸	10 水	エチルアルコール	20	—	—	6.50E-01	103	1.78	200
実施例3	Al 99.99%	硫酸	5 水	スルホン安息香酸	1	—	—	1.00E-03	98	1.77	180
実施例4	Al 99.99%	硝酸	10 水	ホルミルアルコール	0.01	—	—	1.00E-09	96	1.88	190
実施例5	Al 99.99%	硝酸	2.5 水	スルホン安息香酸	5	—	—	6.00E-03	20	1.79	150
実施例6	Al 99.99%	硫酸	2 水	ジクロル酢酸ナトリウム	0.1	塩化アルミニウム	0.5	5.00E-17	102	1.8	210
実施例7	Al 99.99%	硫酸	1.5 水	無水フタル酸	1.5	塩化リチウム	0.5	2.00E-02	110	1.81	160
実施例8	Al 99.99%	硫酸	0.2 水	メチルアルコール	3	塩化カリウム	0.25	4.00E-01	98	1.84	180
実施例9	Al 99.99%	硝酸	2.5 水	アセトアルコール	0.01	—	—	2.00E-06	112	1.85	220
実施例10	Al 99.99%	硫酸	3 水	アセトアルコール	0.1	—	—	4.00E-04	104	1.89	190
実施例11	Al 99.99%	硝酸	1 水	フェノール	3	—	—	1.00E-04	110	1.75	170
実施例12	Al 99.99%	硫酸	1 水	グリセリン	40	—	—	5.00E-03	101	1.77	185
実施例13	Al 99.99%	硫酸	1 水	グリセリン	5	—	—	1.00E-05	104	1.79	185
実施例14	Al 99.99%	硫酸	1 水	酢酸	0.5	—	—	1.00E-06	113	1.88	190
実施例15	Al 99.99%	硝酸	3 水	酢酸	1	—	—	2.00E-03	100	1.76	176
実施例16	Al 99.99%	硫酸	1 水	アセトアルコール	1	—	—	9.00E-02	—	—	—
実施例17	Al 99.99%	硝酸	4 水	酢酸	1	—	—	2.00E-02	98	1.85	200
実施例18	Al 99.99%	硝酸	2 水	スルホン安息香酸	2	—	—	1.00E-05	99	1.86	180
実施例19	Al 99.99%	硝酸	1 水	リンゴ酸	3	—	—	1.00E-03	94	1.86	180
実施例20	Al 99.99%	硝酸	1 水	酒石酸	2.2	—	—	3.00E-04	95	1.9	180
実施例21	Al 99.99%	硫酸	8 水	コハク酸ナトリウム	30	—	—	2.00E-02	98	1.87	180

【表 2】

	負極 (wt%)	電解液			電解液			存在量 (g/cm <sup>2</sup> )	腐食試験	電池試験	
		電解質	(M/L) 溶媒	添加剤	(wt%)	その他	(wt%)			起電力 (V)	容量 (mAh)
実施例21	Al 99.99%	硝酸	6 水	アール酸	5	—	—	3.00E-02	100	1.87	180
実施例22	Al 99.99%	硝酸	2 水	アール酸	1	—	—	9.00E-03	98	1.86	170
実施例23	Al 99.99%	硝酸	0.5 水	アール酸	2.5	—	—	3.00E-03	99	1.85	160
実施例24	Al 99.99%	硝酸	2 水	アール酸	2.5	—	—	2.00E-02	121	1.87	180
実施例25	Al 99.99%	硝酸	3 水	アール酸	2.5	—	—	2.00E-02	112	1.79	170
実施例26	Al 99.99%	硝酸	4 水	アール酸	2.5	—	—	8.00E-02	110	1.8	190
実施例27	Al 99.99%	硝酸	2 水	アール酸	2.5	—	—	1.00E-05	113	1.9	190
実施例28	Al 99.99%	硝酸	2.5 水	アール酸	1.2	—	—	1.00E-04	108	1.88	170
実施例29	Al 99.99%	硝酸	3 水	安息香酸	2.5	—	—	1.00E-02	109	1.87	180
実施例30	Al 99.99%	硝酸	5 水	ニトロタン	2	—	—	9.00E-02	101	1.87	180
実施例31	Al 99.99%	硝酸アルミニウム	0.5 水	アール酸	1	—	—	1.00E-02	20	1.81	135
実施例32	Al 99.99%	硝酸アルミニウム	0.5 水	アール酸	1	—	—	8.00E-03	15	1.78	130
実施例33	Al 99.99%	硝酸	1 水	アール酸	2	—	—	4.00E-04	23	1.75	140
実施例34	Al 99.99%	硝酸	2 水	アール酸	0.0001	—	—	1.00E-23	89	1.86	180
実施例35	Al 99.99%	硝酸	1 水	アール酸	2	—	—	9.00E-01	96	1.83	170
実施例36	Al 99.99%	硝酸	1.5 水	アール酸	2	—	—	1.00E-05	100	1.84	190
実施例37	Al 99.99%	硝酸	0.2 水	アール酸	2	—	—	4.00E-04	102	2.00	200
実施例38	Al 99.99%	硝酸	10 水	アール酸	2	—	—	7.00E-02	100	1.89	190
実施例39	Al 99.99%	硝酸	9 水	安息香酸ナトリウム	2	—	—	7.00E-03	99	1.78	190
実施例40	Al 99.99%	硝酸	5 水	安息香酸	0.01	—	—	6.50E-02	98	1.88	180

【表 3】

	負極 (wt%)	電解質			電解液				腐食試験	電池試験	
		硫酸	(M/L) 溶媒	添加剤	(wt%)	その他	(wt%)			起電力 (V)	容量 (mAh)
実施例41	Al 99.99%	硝酸	7.5 水	クロル酢酸エチル	0.01	ヨウ化カリウム	0.5	8.00E-07	102	1.95	200
実施例42	Al 99.99%	硫酸/ナトリウム	10 水	酢酸ビニルカリウム塩	7	—	—	7.00E-04	109	1.86	190
実施例43	Al 99.99%	硫酸	1.5 水	リチウム	5	塩化カリウム	0.25	4.00E-03	98	1.68	190
実施例44	Al 99.99%	硝酸	0.5 水	ホウ酸リチウム	1	フッ化ナトリウム	1	1.00E-06	98	1.76	200
実施例45	Al 99.99%	硫酸	2.5 水	ホウ酸リチウム	0.01	臭化カリウム	6	8.00E-01	109	1.87	140
比較例1	Al 99.99%	硫酸	2 水	—	—	—	—	—	14500	1.65	50
比較例2	Al 99.99%	硫酸	0.5 水	—	—	—	—	—	8900	1.65	45
比較例3	Al 99.99%	硝酸/メタニク	2.5 水	—	—	—	—	—	28900	1.5	30

(比較例 4)

正極に二酸化マンガ、負極に亜鉛、電解液に 1 M/L の塩化亜鉛水溶液を用いた亜鉛マンガン電池を準備し、実施例 1 と同様に腐食試験および電池試験を行った。

【0072】

その結果、腐食試験においては実施例 1 に対して 1.5 倍の水素発生が生じ、また電池試験においては起電力 1.6 V、容量 80 mAh であった。

【0073】

表 1 ～ 3 が示すように、有機酸を加えた電解液を備えた実施例 1 ～ 45 は、腐蝕に伴ったガス発生を抑えつつ、電圧及び容量を向上することが可能となる。これに対し、電解液に有機酸を含んでいない硝酸イオン、硫酸イオンを含んだ電解液を用いた比較例 1 ～ 3 は腐蝕に伴ったガス発生が激しく、また電圧及び容量も低かった。また、比較例 4 のマンガン乾電池も同様に電圧及び容量が低かった。

【0074】

以上、詳述したように本発明に係るアルミニウムを負極に用いた電池によれば、電圧及び容量を向上し、かつ自己放電を伴うガス発生を抑制した電池を提供できる。

【0075】

【発明の効果】

本発明によれば、腐食を抑制し、高出力のアルミニウムを負極に用いた電池を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一例を示すコイン型アルミニウムを負極に用いた電池の断面図。

【符号の説明】

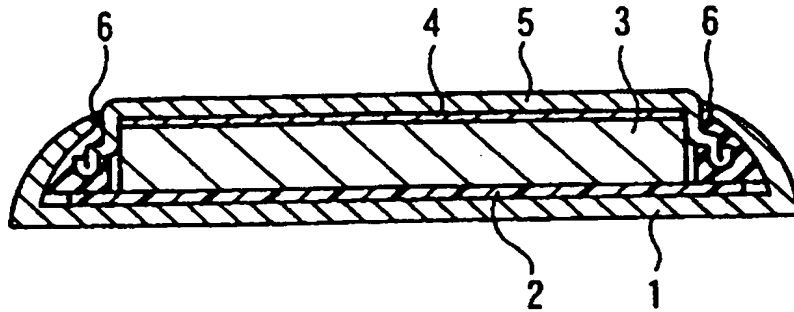
- 1 … 負極容器
- 2 … セパレータ
- 3 … 正極合剤
- 4 … 正極集電体

5・・・正極封口板

6・・・絶縁ガスケット

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高電圧、高容量でかつ自己放電の少ない一次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極集電体 4 および正極合剤 3 からなる正極と、アルミニウムもしくはアルミニウム合金を含む負極 1 と、正極および負極 1 に挟まれる電解液 2 とを有し、電解液 2 として硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 及び硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類のイオンを使用すると共に、この電解液 2 中に有機酸及びその塩、エステル、無水物、イオンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種類を含む電解液 2 を用いることを特徴とするアルミニウムを負極に用いた電池。

【選択図】 図 1



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
氏 名	株式会社東芝